



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08J 9/06, B27N 3/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/33936</p> <p>(43) 国際公開日 1997年9月18日(18.09.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00722</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月7日(07.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/83253 1996年3月12日(12.03.96) JP</p> <p>(71) 出願人 ゼオン化成株式会社(ZEON KASEI CO., LTD.)(JP/JP) 〒105 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 安田光男(YASUDA, Mitsuo) 〒243-04 神奈川県海老名市大谷40-1 みずほハイツ1-138 Kanagawa, (JP) 赤谷晋一(AKATANI, Shin-ichi) 〒224 神奈川県横浜市都筑区茅ヶ崎南4-12-9-207 Kanagawa, (JP) 小林俊哉(KOBAYASHI, Toshiya) 〒114 東京都北区昭和町二丁目10番8号 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, VN.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION, MOLDED PRODUCT OF THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING THEM</p> <p>(54)発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物、その成形品およびそれらの製造方法</p> <p>(57) Abstract A vinyl chloride resin composition which contains (A) a vinyl chloride resin, (B) a methacrylic acid ester resin, (C) a thermally decomposable blowing agent, and (D) wood flour whose particles are coated with hard small particles and have an average particle size of 50-500 μm. Molded products obtained from this composition have a uniform and fine cellular structure, a smooth skin, and a large mechanical strength and is rich in woody texture. They are suited to building materials or furniture materials.</p>		

(57) 要約

(A) 塩化ビニル系樹脂、(B) メタクリル酸エステル系樹脂、(C) 熱分解型発泡剤および(D) 表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50~500 μ mの木粉を含有してなる塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。この組成物から得られる成形品は均一微細な発泡セル構造と平滑な表皮とを有し、機械的強度が大きく、しかも木質感に富み、建材や家具材に適する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	RS	セルビア
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	HN	ホンジュラス	MK	マケドニア	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	UA	ウクライナ	TD	チャド
BS	バハマ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギス	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LU	ルクセンブルグ	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LV	ラトヴィア	RO	ルーマニア		

明 細 書

塩化ビニル系樹脂組成物、その成形品およびそれらの製造方法

技 術 分 野

本発明は木粉を配合した塩化ビニル系樹脂組成物、その成形品およびそれらの製造方法に関し、さらに詳しくは、均一微細な発泡セル構造と平滑な表皮とを有し、しかも木質感に富み、建材や家具材に適する成形品を与えることのできる塩化ビニル系樹脂組成物およびその製造方法、ならびにそのような成形品およびその製造方法に関する。

背 景 技 術

木材は光合成により繰返し生産ができるので、石油系樹脂とは異なる豊かな将来性のある資源として見直されている。成長の早い樹種で森林育成を行い、大気中に増大した炭酸ガス濃度を低減して健全な地球環境を再生しつつ、一方で計画的に伐採して木材を資源として人類の生活に役立てる試みが行われつつある。このような状況の下で、機械的強度が大きく成形加工の容易な汎用樹脂である塩化ビニル系樹脂に、木粉を配合して、建築用資材に多用される塩化ビニル系樹脂組成物を開発できれば、調和のとれた地球資源利用の道が大きく開拓されることになる。

従来、木材に似た外観や触感を現出する目的で、塩化ビニル樹脂に木粉を配合して成形することがしばしば行われている。しかしながら、木粉を相当量配合しなければならぬので引張り強さなどの機械的強度が大幅に低下すること、および天然の木質感が実現できていないという問題を有している。

木目の明瞭化や加工のし易さを改善するため、木粉の他に尿素樹脂を添加した塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている（特開昭60-42007号公報、特開昭60-73807号公報、特開昭60-73808号公報）。また、木粉の他にマイカなどの無機充填剤と、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体

またはABS樹脂を添加した塩化ビニル系樹脂組成物が、線膨張率が小さく、耐衝撃性および成形性に優るものとして提案されている（特開昭60-192746号公報、特開昭60-192747号公報）。しかしながら、これらの提案された技術によっても木粉の均一混合性が改善されず、かつ、成形品の木質感の現出が不十分である。

無機粉末やプラスチック粉末を付着させた木粉をプラスチック加工時に配合することによって木粉の分散均一化を改善する技術が提案されたが（特開平5-177610号、特開平5-261708号）、木質感に富んだ樹脂成形品はいまだ得られていない。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、上記の状況に鑑み、均一微細な発泡セル構造と平滑な表皮とを有し、しかも塩化ビニル樹脂成形品本来の機械的強度が低下することなく、かつ木質感に富み、窓枠などの建材や家具材に適する成形品を与えることのできる塩化ビニル系樹脂組成物、およびそのような特性をもつ成形品を提供することにある。

他の目的は、上記塩化ビニル系樹脂組成物および上記成形品を、それぞれ工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

本発明者らは、塩化ビニル系樹脂に、加工助剤であるメタクリル酸エステル系樹脂の存在下に、特定の処理を施した木粉を配合して発泡成形することにより上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

本発明によれば、その一面において、（A）塩化ビニル系樹脂、（B）メタクリル酸エステル系樹脂、（C）熱分解型発泡剤および（D）表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50～500 μ mの木粉を含有してなる塩化ビニル系樹脂組成物が提供される。

本発明によれば、他の一面において、（A）塩化ビニル系樹脂、（B）メタクリル酸エステル系樹脂および（D）表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50

～500 μ mの木粉を含有してなり、均一に分布した微細なセルを有する塩化ビニル系樹脂成形品が提供される。

本発明によれば、さらに他の一面において、(A) 塩化ビニル系樹脂、(B) メタクリル酸エステル系樹脂および(D) 表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50～500 μ mの木粉を混合しつつ120～160℃に昇温し、次いで、得られた混合物をクーリングミキサーに移して(C) 熱分解型発泡剤を添加して混合しつつ冷却することを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法が提供される。

本発明によれば、さらに他の一面において、(A) 塩化ビニル系樹脂、(B) メタクリル酸エステル系樹脂および(D) 表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50～500 μ mの木粉を混合しつつ120～160℃に昇温し、得られた混合物をクーリングミキサーに移して(C) 熱分解型発泡剤を添加して混合しつつ冷却し、次いで、得られた50～60℃の塩化ビニル系樹脂組成物を押出成形することを特徴とする塩化ビニル系樹脂押出成形品の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明の組成物において(A) 成分として使用される塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニルの単独重合体の他、塩化ビニルが50重量%以上を占める共重合体を含むものである。塩化ビニル共重合体の製造に用いる共単量体としては、例えば、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；塩化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、三フッ化塩化エチレンなどのハロゲン化オレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；イソブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アリル-3-クロロ-2-オキシプロピルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのアリルエーテル類；アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステルまたはその酸無水物類；アクリロニ

トリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアクリルアミド類；アリルアミン安息香酸塩、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどのアリルアミンおよびその誘導体類などを挙げることができる。以上に例示した単量体は、共重合可能な単量体の一部に過ぎず、近畿化学協会ビニル部会編「ポリ塩化ビニル」日刊工業新聞社（1988年）75～104ページに例示されている各種単量体が使用可能である。またエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、塩素化ポリエチレンなどの樹脂に、塩化ビニルまたは塩化ビニルと前記した共重合可能な単量体とをグラフト重合したような樹脂も含まれる。

これらの塩化ビニル系樹脂は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合など、従来から知られているいずれの製造法によって作られてもよい。平均重合度はJIS K 6721規定の測定法で400～1,500の範囲にあるものが好ましく用いられ、より好ましくは600～1,100の範囲にあるものが使用される。塩化ビニル系樹脂の平均重合度が400より小さいと、発泡倍率が上がりにくい傾向があり、逆に1,500より大きいと発泡セルに粗大なものが多く混在するおそれがある。

本発明において（B）成分として用いられるメタクリル酸エステル系樹脂は、メタクリル酸エステルの単独重合体およびメタクリル酸エステル単位が50重量%以上を占める共重合体である。好ましいメタクリル酸エステル系樹脂としては、メタクリル酸メチルの単独重合体のほか、メタクリル酸メチルと、これと共重合可能な単量体、すなわち、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどの1種または2種以上のモノエチレン系不飽和単量体との共重合体であって、メタクリル酸メチル単位を88重量%より多く、より好ましくは90重量%以上含有するものが用いられる。メタクリル酸メチル含有量が88重量%以下であると発泡倍率が低くなる傾向が

ある。

(B) 成分のメタクリル酸エステル系樹脂の粒子構造は、粒子内がほぼ均一なポリマー組成であってもよいし、特公平5-38014号公報に開示されているメタクリル酸エステル系重合体、すなわち、粒子の内部がメタクリル酸メチルとアクリル酸エステルの共重合体で、その外側をメタクリル酸メチル単独の重合体またはメタクリル酸メチル主体の共重合体で被覆した樹脂のような二段構造の樹脂粒子であってもよい。

(B) 成分として用いられるメタクリル酸エステル系樹脂は、その0.2 g rを溶解したクロロホルム溶液100 mlの25℃における比粘度が0.10~3.50であることが好ましく、0.30~3.00の範囲であるとより好ましい。上記比粘度の値が0.10未満の場合は成形品の表面が粗となる傾向があり、また、1.00を越えると均一溶融化に時間を要する虞れがある。

(B) 成分のメタクリル酸エステル系樹脂は、塩化ビニル系樹脂の溶融粘度特性を改良し、発泡セルの膜強度を保持して破壊され難くする作用を有する。

本発明の組成物における(B)成分の配合量は、前記(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部当り5~30重量部が好ましく、より好ましくは5~25重量部である。配合量が5重量部未満であると、発泡時の膜強度の保持力が弱くなって発泡セルが破壊され易い。また、配合量が30重量部を越えると溶融粘度が高くなり、発熱が大きくなって樹脂の熱劣化を起こし易くなったり、発泡セルの大きさが不均一になり易い。

本発明組成物の(C)成分である熱分解型発泡剤としては、熱分解型有機発泡剤および熱分解型無機発泡剤の中から選ばれた少なくとも一種が用いられる。前者の例としては、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド類などが挙げられる。また、後者の例としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アン

モニウムなどが挙げられる。上記の有機および無機の熱分解型発泡剤は単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

本発明においては、上記のような熱分解型発泡剤に代えて、トリフルオロメタン、トリクロルエタン、石油エーテルなどの低沸点の有機化合物を加熱、揮発させて気泡形成剤として用いることは不適當である。発泡セルが粗くなって成形品が釘止めやビス止めが利き難くなり、建材に向かないおそれがあるからである。

本発明の組成物における(C)成分の熱分解型発泡剤の配合量は、(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部当たり0.1~3.0重量部が好ましく、より好ましくは0.5~1.5重量部である。(C)成分の配合量が0.1重量部未満であると発泡倍率が小さくて得られる成形品の内部が木質感に欠ける傾向があり、逆に3.0重量部より多いと成形品表面が荒れたり、表面硬度が低下する傾向がある。

本発明の組成物においては、(D)成分として、表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50~500 μ mの木粉が用いられる。

硬い小粒子とは、硬度が木粉より大きく、平均粒径が木粉の平均粒径より小さい粒子であって、具体的には金属、金属酸化物および金属塩、無機化合物ならびにプラスチック粒子などが挙げられる。好ましい(D)成分は酸化チタン、ニッケル、炭酸カルシウム、シリカ、マイカなどの無機系または金属系粒子である。

本発明に用いられる表面に硬い小粒子を付着させた木粉は、特開平5-177610号公報および特開平5-261708号公報に開示されている。硬い小粒子が木粉表面に付着せしめる態様は、木粉への硬い小粒子の喰い込みを含む抱き込み結合、喰い込み結合された複数の硬い小粒子の相互による狭み込み結合などの、硬い小粒子の木粉表面部に対する押しつけ外力による付着であってもよいし、あるいは木粉に接着剤により硬い小粒子を付着させてもよい。木粉の樹種は特に限定されず、杉、ツガ、ラワンなどの針葉樹や広葉樹の材木片、鉋屑、鋸屑などの木材を用い得る。これら木材から本発明の(D)成分を得るには、例えば、該木材を粉砕機により平均粒径が500 μ m以下の比較的丸味を帯びた木粉としてから、硬い小粒子と共にボールミルなどに仕込み、窒素雰囲気下など粉塵爆発

が防止された条件下にボールミル処理する。

硬い小粒子の付着量は、付着処理後の木粉と小粒子との合計重量に対し1～50重量%、好ましくは5～30重量%である。硬い小粒子の量が1重量%より少ないと木粉どうしが繊維状になって凝集する傾向があり、逆に50重量%より多いと木質の風合いを低下させる可能性がある。

本発明に用いられる(D)成分の平均粒径は50～500 μ m、好ましくは50～100 μ mである。ここに平均粒径とは、粉末を篩分析して目開きに対する累積重量%曲線を得、その50重量%に該当する目開きの値の読みをいう。(D)成分の平均粒径が50 μ mより小さいと嵩比重が小さくなって組成物調製のための混合操作性が悪くなり、また500 μ mより大きいと成形品表面が荒れ、かつ発泡倍率が低下する。

(D)成分中の水分は10重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以下である。

本発明の組成物には、上記の各成分に加えて、通常の塩化ビニル系樹脂の加工時に用いられる熱安定剤や滑剤のほか、紫外線吸収剤、耐衝撃強化剤、顔料、可塑剤、帯電防止剤などが適宜添加される。

本発明の組成物を調製するには、先ず(C)成分の熱分解型発泡剤を除く(A)、(B)および(D)成分などを一括してヘンシェルミキサーなどの混合機に投入して混合しつつ120～160℃に昇温する。混合は激しく攪拌しつつ行うことが好ましい。この混合の過程で木粉に吸収されている水分を揮散させる。上記温度に到達したら混合物をクーリングミキサーに移して(C)成分の熱分解型発泡剤を添加してから50～60℃に温度を下げる。取出された粉末状の混合物をそのまま成形用のコンパウンドとすることができるが、通常、次いで、ペレット化する。ペレット作成の好ましい方法としては、二軸押出機を用い、150～170℃にて、かつペント孔から木粉中の残留水分を排出しつつペレットを製造する方法が挙げられる。

上記の本発明組成物の調製方法において、ヘンシェルミキサーなどでの当初の混合時に発泡剤を除く全成分を一括投入して混合することにより、嵩比重が大き

く、また顔料などの添加剤が均一分散した混合物を得ることができる。

本発明の組成物を用いて、天然木材に似た塩化ビニル系樹脂成形品を得るための成形方法としては、特に制限はないが、好ましくは押出成形法が採られる。押出成形の条件としては一般の塩化ビニル系樹脂の押出成形と同様な条件が採られる。

かくして、得られる押出発泡成形品は均一に分布した微細なセルを有する。通常、セルの平均直径は $100\mu\text{m}$ 以下である。また、押出発泡成形品の発泡倍率は $1.5\sim 2.0$ であることが好ましい。発泡倍率が低過ぎると本質感に乏しいものとなり、逆に、発泡倍率が高過ぎると機械的強度が低下する。押出成形品の形態は、建材や家具材などの用途に応じたものとすればよく、一般に板状、シート状、角柱状、円柱状、異形などが挙げられる。

次に実施例および比較例を挙げて、本発明の樹脂組成物について具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、部数は重量基準である。

発泡成形品の特性は下記の方法により調べた。

1) 発泡セル状態

成形品の切断面を光学顕微鏡にて観察し、下記の4等級に基づいて評価する。

A：セルの径が $100\mu\text{m}$ 以下の微細でかつ均一な状態である。

B：破壊されて粗くなったセルが散見される。

C：破壊されて粗くなったセルが多い。

D：破壊されて粗くなったセルが大部分である。

2) 成形品表面性状

成形品の表面を目視および指触し、下記の4等級に基づいて評価する。

A：滑らか

B：若干鮫肌

C：鮫肌

D：粒状突起が多い。

3) 真比重および成形品比重

J I S K 7 1 1 2による水中置換法で測定。

4) 成形品発泡倍率

上記測定による比重の値を用い、下式により求める。

$$\text{発泡倍率} = \text{真比重} / \text{成形品比重}$$

5) 引張り強さ

J I S K 7 1 1 3の1号試験片で引張速度10mm/minで測定する。
表面に硬い粒子を付着させた木粉試料を以下のようにして得た。

1) 酸化チタン被覆木粉

市販品のミサワテクノ(株)製、E60-T5-3を用いた。酸化チタン含有量5重量%、平均粒径60 μ m、含水率5%(表面処理木粉1という)。

2) 炭酸カルシウム被覆木粉

(株)シマダ商会販売の平均粒径80 μ mの木粉(商品名セルユント)100重量部と、白石工業(株)製の平均粒径3.6 μ mの炭酸カルシウム(商品名ホワイトンB)20重量部とをセラミックボール使用のボールミル(アトライタA200、三井三池化工機株式会社製)に仕込み、窒素雰囲気下に3時間運転した。得られた試料の炭酸カルシウム付着量を燃焼法で測定したところ6.2重量%であった。平均粒径は55 μ m、含水率5%であった(表面処理木粉2という)。

また、合成木板メーカーから入手した平均粒径700 μ mの木粉を用い、上記と同様にして炭酸カルシウム被覆木粉を得た。炭酸カルシウム付着量8.0重量%、平均粒径600 μ m、含水率5%であった(表面処理木粉3という)。
実施例1~2、比較例1~5

表1に示す種類と量の各成分をヘンシェルミキサーにて次の要領でブレンドした。塩化ビニル樹脂、メタクリル酸エステル系樹脂(ただし比較例1を除く)、木粉、熱安定剤、滑剤、充填剤および顔料を仕込んで混合しつつ水蒸気を揮散させた。温度が上昇して140℃になったら混合物をクーリングミキサーに移して混合し、60℃まで温度が下がってから発泡剤を添加した。

得られた粉末状の混合物は、シリンダー径 65 mm の一軸押出機を用いて下記条件にてペレットにした。なお、ベント孔から木粉に残る水分を揮散させた。

スクリュウ： $L/D = 24$ 、圧縮比 2.5、回転数 30 rpm

設定温度： $C_1 = 130^\circ\text{C}$ 、 $C_2 = 140^\circ\text{C}$ 、 $C_3 = 150^\circ\text{C}$
 $C_4 = 160^\circ\text{C}$ 、ヘッド 160°C 、ダイス 160°C

ダイス： 3 mm ϕ ペレット \times 12 穴

ランド長さ： 10 mm

こうして得られたペレットを、シリンダー径 40 mm の一軸押出機により下記条件にて押出発泡成形した。得られた板状発泡成形品の特性を表 1 に示す。

スクリュウ： $L/D = 22$ 、圧縮比 2.5、回転数 25 rpm

設定温度： $C_1 = 140^\circ\text{C}$ 、 $C_2 = 160^\circ\text{C}$ 、 $C_3 = 170^\circ\text{C}$
 $C_4 = 180^\circ\text{C}$ 、ヘッド 160°C 、 $D_1 = 160^\circ\text{C}$
 $D_2 = 160^\circ\text{C}$

ダイス： 厚み 4 mm 幅 \times 50 mm ベルト

ランド長さ： 5 mm

表 1

		実施例		比較例				
		1	2	1	2	3	4	5
配 合 部	塩化ビニル樹脂 *1	100	100	100	100	100	100	100
	メタクリル酸エステル系樹脂 *2	15	25	—	15	25	25	15
	アゾジカルボン酸アミド	1	0.2	1	—	—	1	1
	重炭酸ナトリウム	—	0.8	—	—	—	—	—
	トリクロルエタン	—	—	—	3	—	—	—
	表面処理木粉 1	50	—	50	50	50	—	—
	表面処理木粉 2	—	50	—	—	—	—	—
	表面処理木粉 3	—	—	—	—	—	—	50
	木粉 *3	—	—	—	—	—	50	—
	熱安定剤 *4	5	5	5	5	5	5	5
	滑剤 *5	1	1	1	1	1	1	1
	充填剤 *6	5	—	5	5	5	5	5
	顔料 *7	2	2	2	2	2	2	2
特 性	発泡セル状態	A	A	D	B	—	B	C
	成形品表面性状	A	A	C	C	A	B	D
	真比重	1.50	1.49	1.49	1.50	1.49	1.49	1.51
	成形品比重	0.89	0.92	1.20	0.68	1.45	1.08	1.24
	成形品発泡倍率	1.7	1.6	1.2	2.2	1.0	1.4	1.2
	引張強さ (kgf/cm ²)	300	330	240	220	520	290	260

注

- * 1 ゼスト (ZEST) 700L、新第一塩ビ (株) 製、塩化ビニル樹脂
平均重合度 680
- * 2 ハイブレン B403、日本ゼオン (株) 製、メチルメタクリレート単
位含有量約 91 重量% の共重合体、比粘度 (0.2 g 溶解させたクロロ
ホルム溶液 100 ml より試料を採り 25℃ で測定) 2.00
- * 3 セルユント、(株) シマダ商会製、木粉、平均粒径 80 μm、水分 5
重量%
- * 4 三塩基性硫酸鉛/ステアリン酸鉛複合熱安定剤

* 5 ポリエチレンワックス

* 6 炭酸カルシウムCCR、白石カルシウム（株）製、平均粒径0.02
μm

* 7 カーボンブラック（TPH0012、東洋インキ製造株式会社製）／
縮合アゾレッド（TXH4360、同社製）／ビスアゾイエロー（TXH
2110、同社製）複合顔料

本発明の要件を備えた組成物を用いて成形した押出成形品（実施例1および2）は、発泡セル状態および表面性状が良好で十分な発泡倍率を有し、かつ引張強さも満足されるものであった。

メタクリル酸エステル系樹脂を配合しなかった比較例1では、発泡セル状態、表面性状および発泡倍率いずれも悪かった。発泡剤として熱分解型でないもの（トリクロルエタン）を用いた比較例2は、発泡倍率は大きいがセル状態、表面性状とも不十分な成形品を与えた。また、当然ながら発泡剤が配合されないと、成形品にはセルがないので木質感がない（比較例3）。

木粉が硬い小粒子を持たないものであると、発泡セル状態、表面性状および発泡倍率いずれも不十分な成形品を与え（比較例4）、また、硬い小粒子を有しても平均粒径が粗大な木粉は、発泡セル状態および表面性状が著しく荒れた成形品をもたらす（比較例5）。

産業上の利用可能性

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の成形品は、均一微細な発泡セル構造と平滑な表皮とを有し、機械的強度が大きく、しかも木質感に富んでいる。

従って、この成形品は建材や家具材として好適である。

請 求 の 範 囲

1. (A) 塩化ビニル系樹脂、(B) メタクリル酸エステル系樹脂、(C) 熱分解型発泡剤および(D) 表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50～500 μm の木粉を含有してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

2. 塩化ビニル系樹脂(A) 100重量部に対し、メタクリル酸エステル系樹脂(B)の量が5～30重量部、熱分解型発泡剤(C)の量が0.1～3.0重量部、小粒子付着木粉(D)の量が5～100重量部である請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

3. メタクリル酸エステル系樹脂が、メタクリル酸メチル単独重合体またはメタクリル酸メチル単量体単位を88重量%より多く含む共重合体である請求の範囲第1項または第2項記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

4. メタクリル酸エステル系樹脂が、その0.2grを溶解したクロロホルム溶液100mlの25℃における比粘度が0.10～3.50のものである請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

5. 硬い小粒子が金属、金属酸化物および金属塩、その他の無機化合物ならびにプラスチック粒子からなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

6. 硬い小粒子の木粉への付着量が、小粒子が付着した木粉全体の重量に対し、1～50重量%である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

7. (A) 塩化ビニル系樹脂、(B) メタクリル酸エステル系樹脂および(D) 表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50～500 μm の木粉を含有してなり、均一に分布した微細なセルを有する塩化ビニル系樹脂成形品。

8. 塩化ビニル系樹脂(A) 100重量部に対し、メタクリル酸エステル系樹脂(B)の量が5～30重量部、小粒子付着木粉(D)の量が5～100重量部である請求の範囲第7項記載の塩化ビニル系樹脂成形品。

9. 平均セル径が100 μm 以下である請求の範囲第7項または第8項記載の

塩化ビニル系樹脂成形品。

10. 発泡倍率が1.5～2.0である請求の範囲第9項記載の塩化ビニル系樹脂成形品。

11. (A) 塩化ビニル系樹脂、(B) メタクリル酸エステル系樹脂および(C) および(D) 表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50～500 μ mの木粉を混合しつつ120～160℃に昇温し、次いで、得られた混合物をクーリングミキサーに移して(C) 熱分解型発泡剤を添加して混合しつつ冷却することを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法。

12. 塩化ビニル系樹脂(A) 100重量部に対して、メタクリル酸エステル系樹脂(B) を5～30重量部、熱分解型発泡剤(C) を0.1～3.0重量部および小粒子付着木粉を5～100重量部用いる請求の範囲第11項記載の塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法。

13. (A) 塩化ビニル系樹脂、(B) メタクリル酸エステル系樹脂および(D) 表面に硬い小粒子を付着させた平均粒径50～500 μ mの木粉を混合しつつ120～160℃に昇温し、得られた混合物をクーリングミキサーに移して(C) 熱分解型発泡剤を添加して混合しつつ冷却し、次いで、得られた50～60℃の塩化ビニル系樹脂組成物を押出成形することを特徴とする塩化ビニル系樹脂押出成形品の製造方法。

14. 塩化ビニル系樹脂(A) 100重量部に対して、メタクリル酸エステル系樹脂(B) を5～30重量部、熱分解型発泡剤(C) を0.1～3.0重量部および小粒子付着木粉を5～100重量部用いる請求の範囲第13項記載の押出成形品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08J9/06, B27N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B27N3/02, C08J9/00-9/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-192458, A (Kaneka Corp.), July 12, 1994 (12. 07. 94), Page 2, left column, lines 2 to 8 (Family: none)	1 - 14
A	JP, 5-177610, A (Ain Co., Ltd.), July 20, 1993 (20. 07. 93), Page 2, left column, lines 2 to 7 (Family: none)	1 - 14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 3, 1997 (03. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

June 10, 1997 (10. 06. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C 08 J 9/06, B 27 N 3/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. B 27 N 3/02, C 08 J 9/00~9/42		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1997年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 日本国登録実用新案公報 1994-1997年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP. 6-192458, A (鐘淵化学株式会社) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 第2頁左欄第2行-第8行 (ファミリーなし)	1-14
A	JP. 5-177610, A (アイン株式会社) 20. 7月. 1993 (20. 07. 93), 第2頁左欄第2行-第7行 (ファミリーなし)	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 03. 06. 97		国際調査報告の発送日 10 June 1997 (10.06.97)
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡 電話番号 03-3581-1101 内線 3432